

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213358

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.CI.

H01L 21/306

(21)Application number : 07-016048

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 02.02.1995

(72)Inventor : WATANABE AKISADA  
MINAGAWA SHIGEKAZU  
TANAKA TOSHIAKI  
UCHIDA KENJI  
AKAMATSU SHOICHI  
GOTO JUN  
MOMOSE MASAYUKI

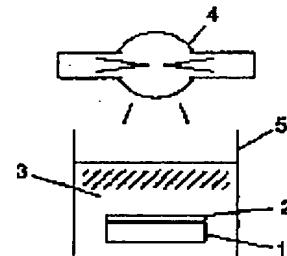
## (54) OPTICALLY PUMPED ETCHING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To perform etching with etching solution at a temperature nearly equal to the room temperature, by immersing a nitride based compound semiconductor in etching solution containing alkali as the main component, and irradiating the surface of the nitride based compound semiconductor with a light having energy larger than the energy gap of the nitride based compound semiconductor.

CONSTITUTION: A 6aN growth layer 2 4 $\mu$ m thick is formed on a sapphire substrate 1 by CVD. The substrate 1 is immersed in etching solution 3 in a beaker 5, and the 6aN growth layer 2 is irradiated with ultraviolet rays from an ultraviolet source 4. Thus etching is performed.

Solution formed by dissolving sodium hydroxide of 10g in pure water of 100g is used as the etching solution. A mercury xenon lamp is used as the ultraviolet source 4. Thereby the surface of the nitride based compound semiconductor can be etched to obtain a flat surface with high reproducibility.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-213358

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 L 21/306

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 306

B

審査請求 未請求 請求項の数10 ○L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-16048

(22)出願日 平成7年(1995)2月2日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 渡辺 明徳

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 皆川 重量

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 田中 俊明

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 薄田 利幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光励起エッティング方法

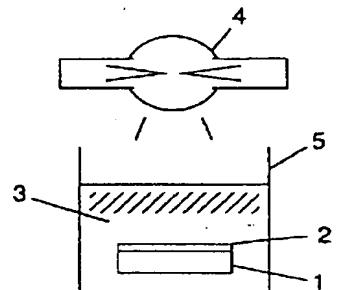
(57)【要約】

【目的】エッティング速度が十分大きく、再現性にすぐれ、平坦なエッティング表面を得ることができ、かつ、常温で実施できる窒化物系化合物半導体のエッティング方法を提供する。

【構成】窒化物系化合物半導体を、アルカリを主として含むエッティング液中に浸漬し、エッチすべき表面の所望部分に、上記窒素系化合物半導体のエネルギーアップより大きなエネルギーを有する光を照射してエッティングを促進させる。

【効果】室温付近の溶液によってエッティングでき、再現性およびエッチ面の平坦性は良好で、作業の安全性も向上し、さらにマスクレス選択エッティングも可能になった。

図 1



1 : サファイア基板 2 : GaN成長層 3 : エッティング液

4 : 紫外線光源 5 : ピーカー

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】構成元素として窒素を含むIII-V族半導体をエッティング液中に浸漬し、上記III-V族半導体のエッティングすべき部分に、上記III-V族半導体のエネルギーギャップより大きなエネルギーを有する光を照射して、上記光が照射された部分のエッティング速度を増大させることを特徴とする光励起エッティング方法。

【請求項2】上記エッティング液はアルカリを主成分として含む溶液であることを特徴とする請求項1に記載の光励起エッティング方法。

【請求項3】上記アルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニアからなる群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の光励起エッティング方法。

【請求項4】上記エッティング液は、さらに過酸化水素を含んでいることを特徴とする請求項2若しくは3に記載の光励起エッティング方法。

【請求項5】上記化合物半導体は、 $In_{1-x-y} Ga_x Al_y N$  (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )、若しくは $In_{1-x-y} Ga_x Al_y N_{1-a-b} As_a Pb_b$  (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ )であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

【請求項6】上記光は、紫外線、エキシマ・レーザーおよびヘリウム・カドミウム・レーザーからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1から5のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

【請求項7】上記光は、細いビーム状にして上記化合物半導体の表面の所望部分を選択的に掃引されることを特徴とする請求項1から6のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

【請求項8】上記光の強度は、上記化合物半導体のエッチすべき表面上において $10 mW/cm^2 \sim 200 mW/cm^2$ であることを特徴とする請求項1から7のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

【請求項9】上記エッティング液の温度はほぼ $50^\circ C$ 以下であることを特徴とする請求項1から8のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

【請求項10】上記エッティング液中に一対の電極を浸漬し、当該電極に所定の電圧が印加されることを特徴とする請求項1から9のいずれか一に記載の光励起エッティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光励起エッティング法に関し、特に青緑色から紫外の光を発する半導体レーザーもしくはLED等の材料として好適な、窒化物系化合物半導体を低温度でエッチすることのできる光励起エッティング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】青緑色から紫外の光を発する半導体レーザーやLED等に好適な材料として、例えば窒化ガリウム(GaN)など、窒化物系化合物半導体が知られている。これら窒化物系化合物半導体のエッティング方法としては、例えば、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー、第119巻、1118-1119頁、1972年8月(Journal of Electro Chemical Society, Vol.119 pp.1118-1119, August 1972)に開示されているように、GaNのエッティング液として溶融NaOHあるいは溶融KOHが用いられているが、この場合におけるエッティング液の温度は、数百℃とする必要があった。

【0003】また、上記GaNに対するエッティング液として磷酸を用いる方法が、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー、第121巻、1383-1384頁、1974年11月(Journal of Electro Chemical Society, Vol.121 pp.1383-1384 November 1974)に開示されているが、この場合も、上記溶融NaOHあるいは溶融KOHが用いた場合と同様に、エッティング液の温度を $100^\circ C$ 以上にする必要があった。

【0004】一方、窒化物系以外の化合物半導体に関し、セミコンダクターズ・アンド・セミメタルズ、第19巻255-328頁、1983年、アカデミックプレス(Semiconductors and Semimetals, Vol.19 pp.255-328 1983, Academic Press)に、窒化物系化合物半導体以外の化合物半導体が、光励起によってエッティングできることが示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記GaNのエッティング方法は、いずれもエッティング液を高温にする必要があるため、エッティング液の温度の経時変化などのために、エッティング条件を正確に制御するのが困難で、安定したエッティングを行うことができなかった。また、エッティング液が高温であるため、工程が極めて危険であるという問題もあった。

【0006】上記のように、従来は、室温付近において、窒化物系の半導体を安定に再現性よくエッティングできる方法が存在しなかったため、高温のエッティング液を使用しなければならず、安定したエッティングが困難であったばかりでなく、得られた表面の平坦性や再現性があまり良好ではなく、しかも、高温のエッティング液の扱いが危険であるという問題もあった。

【0007】本発明の目的は、従来技術の有する上記問題を解決し、室温付近のエッティング液によってエッティングすることが可能で、平坦な表面を高い再現性で得ることができ、かつ、安全性も十分高い、窒化物系化合物半導体のエッティング方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、アルカリを主成分として含むエッティング

液に窒化物系化合物半導体を浸し、当該窒化物系化合物半導体のエッチすべき表面に、上記窒化物系化合物半導体のエネルギーギャップより大きいエネルギーを有する光を照射するものである。

【0009】

【作用】アルカリを主成分として含む溶液は、窒化物系化合物半導体の表面をエッチングする作用を有しているが、室温付近におけるエッチング速度は極めて小さく、実用的なエッチングを行うのは困難である。しかし、上記アルカリを主成分とするエッチング液中にエッチすべき窒化物系化合物半導体を浸漬するとともに、上記窒化物系化合物半導体のエネルギーギャップより大きなエネルギーを有する光を、上記窒化物系化合物半導体の表面に照射すると、上記窒化物系化合物半導体の表面に電子正孔対が形成され、この電子正孔対の酸化作用によって、上記窒化物系化合物半導体の表面がエッチングされやすくなる。その結果、エッチング液の温度を高くすることなしに、実用上十分な速度でエッチングを行うことができ、エッチングの再現性および得られる表面の平坦性も良好であり、しかも、高温度のエッチ液が使用されないので、安全性にも問題はない。

【0010】本発明においては、上記のように、窒化物系化合物半導体の表面に照射される光のエネルギーが、エッチすべき窒化物系化合物半導体のエネルギーギャップより大きいことが必要である。照射される光のエネルギーが、上記窒化物系化合物半導体のエネルギーギャップよ

$$E = 1239.8 / \lambda \text{ (eV)}$$

そのため、上記紫外線4をGaN成長層2の表面に照射すると、上記のように電子正孔対がGaN成長層2の表面に発生し、上記エッチ液3の温度が25°Cで、上記従来の技術における温度よりはるかに低いにもかかわらず、支障なくエッチングを行うことができた。

【0015】上記紫外線4の強度は、GaN成長層2の表面上において、50mW/cm<sup>2</sup>としたが、本実施例において得られたエッチング速度は約2μm/hで、実用可能な速度であり、表面の平坦性も良好であった。

【0016】エッチング液として、上記水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウム若しくはアンモニア水を用いても、エッチング速度はいくらか異なるが、上記水酸化ナトリウムを用いた場合と同様に、良好なエッチングを行うことができた。また、各溶液に過酸化水素水を混入しても同様にエッチングすることができた。

【0017】(実施例2) 図2を用いて本発明の第2の実施例を説明する。図2に示したように、サファイア基板10の表面上に、周知のCVD法を用いて、膜厚0.5μmのAl<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub>N成長層(X=0.8)11を形成した後、ビーカー15中のエッチング溶液12(液温25°C)に浸漬し、エキシマ(ArF)レーザー13からのレーザー光を、ミラー14を介してAl<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub>N成長層11の表面に照射して、エッチングを行った。

り小さいと、形成される電子正孔対の数が著しく減少してしまい、電子正孔対による酸化作用が低下して、光照射による十分な効果が得られない。

【0011】

【実施例】

〈実施例1〉図1を用いて本発明の第1の実施例を説明する。図1に示したように、サファイア基板1上に、周知のCVD(化学気相成長法)によって膜厚4μmのGaN成長層2を形成した後、ビーカー5中の、エッチング溶液3(液温25°C)に浸漬し、紫外線光源4からの紫外線を上記GaN成長層2に照射して、エッチングを行った。

【0012】上記エッチング液3としては、純水100gに対し水酸化ナトリウム10gの割合で溶解して形成した溶液を用い、上記紫外線光源4としては水銀キセノンランプを用いた。この水銀キセノンランプの発光スペクトルのうち、主な波長は313μmおよび365μmである。

【0013】周知のように、波長λの光の有するエネルギーEは、下記式(1)で表わされるから、上記波長波長は313nmおよび365nmを有する紫外線4の有するエネルギーは、それぞれ3.96eVおよび3.40eVであり、これらの値は、いずれもGaNのエネルギーギャップ3.39eVより大きい。

【0014】

【数1】

$$\dots \dots \dots (1)$$

【0018】上記エッチング液12は、純水100gに対し水酸化カリウム10gの割合で溶解して形成した(液温25°C)。励起光であるエキシマ(ArF)レーザー13の発振波長は193nmで、出力は1J、パルス幅100ns、繰り返し周期20Hz、ビーム径は30mmとした。上記レーザー光の有するエネルギーは6.42eVであり、上記Al<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub>N(x=0.8)成長層11のエネルギーギャップ3.76eVより大きい。

【0019】この条件によってエッチングを行ったところ、Al<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub>N成長層(X=0.8)11の被照射部分が選択的にエッチングされ、そのエッチング速度は約5μm/hで実用上十分であり、平坦性も良好であった。

【0020】上記実施例1と同様に、エッチング液として、上記水酸化カリウムの代わりに水酸化ナトリウム若しくはアンモニア水を用いた場合も、エッチング速度はやや異なるが、上記水酸化カリウムを用いた場合と同様に、光照射面が選択的にエッチングされ、被エッチ面の平坦性も良好であった。また、各エッチ液にそれぞれ過酸化水素水を混入しても、上記実施例1の場合と同様に、良好なエッチングを行うことができた。

【0021】(実施例3) 図3を用いて本発明の第3の実施例を説明する。図3に示したように、サファイア基

板20上に、周知のCVD法を用いて膜厚0.3μmのIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N成長層(X=0.9、エネルギーギャップ3.2eV)21を形成した後、ビーカー26中のエッティング溶液22(液温25℃)に浸漬し、He-Cdレーザー23からのレーザー光ビームを、ビームスキャナ装置24およびミラー25によって、上記In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N成長層21の表面を掃引して、エッティングを行った上記エッティング溶液12は、純水100gに対し水酸化カリウムを10gの割合で溶解して形成した液を用い、励起光であるHe-Cdレーザー13の発振波長は325nm(エネルギー3.8eV)、出力は1mW、ビーム径は基板表面において、10μmとした。この条件により、He-Cdレーザー・ビームを掃引した結果、上記In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N成長層21の掃引された部分のみが選択的にエッティングされ、エッティング速度は約1μm/h<sup>r</sup>、得られたエッチ面の平坦性は良好であった。

【0022】エッティング液として、上記水酸化カリウムの代わりに水酸化ナトリウムまたはアンモニア水を用いた場合も、エッティング速度はやや異なるが、上記水酸化カリウムを用いた場合と同様に、光照射面が選択的にエッティングされ、エッティングされた面の平坦性も良好であった。また、各エッティング溶液に、それぞれ過酸化水素水を混入しても、同様に良好な結果が得られた。

【0023】(実施例4)図4を用いて、エッティングマスクとしてSiO<sub>2</sub>膜を用いた、本発明の第4の実施例を説明する。図4に示したように、サファイア基板30上に、周知のCVD法を用いて膜厚0.1μmのAlN成長層31および膜厚1μmのGaN成長層(エネルギーギャップ3.39eV)32を積層して形成した。さらに周知のCVD法を用いて、膜厚0.2μmのSiO<sub>2</sub>膜を形成し、このSiO<sub>2</sub>膜の所定部分を周知のホトエッティングによって除去して、エッティングマスク33を形成した。上記GaN成長層32の除去すべき領域34の表面を露出させた後、ビーカー37中のエッティング液35(液温25℃)中に浸漬し、紫外線の光源36からの光(エネルギー3.96eV)を照射してエッティングを行った。

【0024】エッティング溶液35は、純水100gに対し水酸化カリウムを10gの割合で溶解して形成し、励起光である紫外線の光源36は水銀キセノンランプで、その発光スペクトルの内、主な波長は313nmおよび365nmであり、GaNのエネルギーギャップ(3.39eV)より大きいエネルギー(3.96eV)の光を含んでいる。強度はGaN成長層32面上において、50mW/cm<sup>2</sup>とした。

【0025】SiO<sub>2</sub>膜からなるエッティングマスク33は、上記エッティング条件ではエッティングされないので、表面上にエッティングマスク33がなく、露出されたGaN層34のみが選択的にエッティングされ、そのエッキン

グ速度は約2μm/h<sup>r</sup>であった。

【0026】なお、励起光のエネルギーを変えることによって、In<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N(0≤x≤1)、(0≤y≤1)も、選択的にエッティングできることはいうまでもない。また、In<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>1-a-b</sub>As<sub>a</sub>P<sub>b</sub>(0≤x≤1)、(0≤y≤1)、(0≤a≤0.2)、(0≤b≤0.2)も同様に、本発明によってエッティングすることができ、いずれも良好な結果が得られた。

【0027】さらに、ビーカー中に一対の電極を配置して所定の電圧を印加し、本発明に電解エッティングを併用することによっても、窒化物系化合物半導体をエッティングできることもいうまでもない。

【0028】本発明において、上記水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニアの濃度は、それぞれ、3~20%、3~20%および3.5~28%の範囲で良好な結果が得られた。また、上記励起に用いる光の強度は、エッチすべき表面上において、10~200mW/cm<sup>2</sup>の範囲内で十分良好な結果が得られた。

【0029】

【発明の効果】上記説明から明らかなように、本発明によれば、従来は室温付近の溶液では良好なエッティングが不可能であった窒化物系化合物半導体を、室温付近で容易にエッティングがすることができる。本発明によれば、窒化物系化合物半導体表面を平坦に再現性良くエッティングでき、さらに、エッティング溶液を高温にする必要がないので、従来法よりはるかに安全になるばかりでなく、エッティング設備を簡単にすことができ、設備の費用を1/2から1/5以下に削減することができる。また、励起光を細く絞ることによって、エッティング領域を極小にすことができるので、マスクレス選択エッティングが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を示す図、

【図2】本発明の実施例2を示す図、

【図3】本発明の実施例3を示す図、

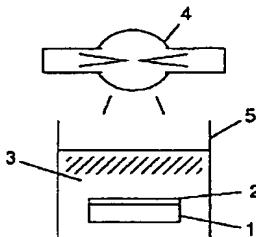
【図4】本発明の実施例4を示す図。

【符号の説明】

1…サファイア基板、2…GaN成長層、3…エッティング液、4…紫外線光源、5…ビーカー、10…サファイア基板、11…GaN成長層、12…エッティング液、13…エキシマレーザ、14…反射ミラー、15…ビーカー、20…サファイア基板、21…In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N層、22…エッティング液、23…He-Cdレーザー、24…ビームスキャナ装置、25…反射ミラー、26…ビーカー、30…サファイア基板、31…Al成長層、32…GaN成長層、33…エッティングマスク、34…GaN層、35…エッティング液、36…光源、37…ビーカー。

【図1】

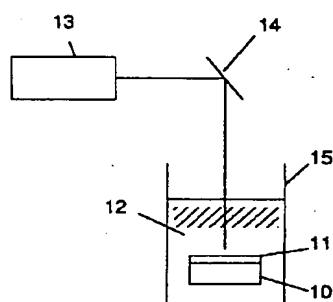
図1



1: サファイア基板 2: GaN成長層 3: エッティング液  
4: 紫外線光源 5: ピーカー

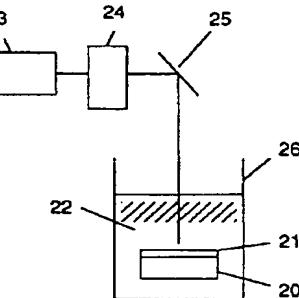
【図2】

図2



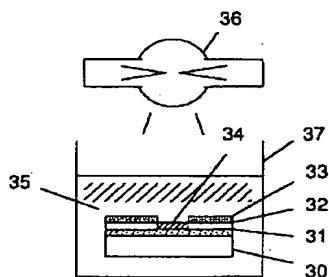
【図3】

図3



【図4】

図4



フロントページの続き

(72) 発明者 内田 憲治

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 赤松 正一

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 後藤 順

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 百瀬 正之

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内